

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC879 U.S. PTO
09/911489
18/98/40

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月13日

出願番号
Application Number:

特願2000-379295

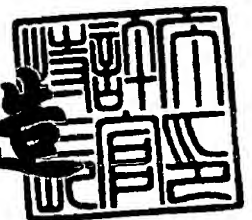
出願人
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2001年 6月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3057301

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011718

【提出日】 平成12年12月13日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 森川 彰

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 畑中 美穂

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
 式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 須田 明彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000003609

 【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

 【代表者】 高橋 理一

【代理人】

 【識別番号】 100081776

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大川 宏

 【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基材と、第1酸化物担体と該第1酸化物担体に担持された触媒金属とよりなり該担体基材の表面に形成された第1触媒層と、第2酸化物担体と該第2酸化物担体に担持された触媒金属とよりなり該第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、を含む排ガス浄化用触媒であって、

該第1酸化物担体及び該第2酸化物担体の少なくとも一方には、複数種の金属の複合酸化物からなり平均粒径が30nm以下の一次粒子の凝集体を含み、該凝集体は表面と内部とで金属元素の分布が異なることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記凝集体の平均粒径は20 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記凝集体は前記第1酸化物担体に含まれていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記凝集体の内部にはCeO₂-ZrO₂固溶体が含まれていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記凝集体の表面にはLa₂O₃で安定化されたAl₂O₃が含まれていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記第2酸化物担体には中空状Al₂O₃が含まれていることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い耐熱性を有する排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中のCO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に γ -Al₂

O_3 からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの触媒金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】

ところで排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 などが用いられることが多い。また酸素吸蔵能をもつセリアを併用することで、排ガスの雰囲気変動を緩和することも行われている。さらに、 CeO_2 を ZrO_2 との複合酸化物とすることで、 CeO_2 の酸素吸蔵放出能（以下、OSCという）の耐久性を向上できることも知られている。

【0004】

ところが従来の排ガス浄化用触媒では、 $800^{\circ}C$ を超えるような高温にさらされると、担体の比表面積の低下、触媒金属のシンタリングが生じ、さらには CeO_2 のもつOSCも低下するために、浄化性能が著しく低下するという不具合があった。

【0005】

そこで特開平4-4043号公報には、 Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 の複合酸化物からなる複合酸化物担体に触媒金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。そして、このような複合酸化物担体に任意の触媒金属を担持した触媒は、 $850^{\circ}C$ の高温焼成を行った後でも高い浄化性能を有し、同公報にはその理由として CeO_2 のOSCの低下が抑制されるからと記載されている。

【0006】

このような複合酸化物担体は、アルコキシド法、共沈法などにより複数の金属元素を含む酸化物前駆体を調製し、それを焼成することで製造されている。中でも共沈法は、アルコキシド法などに比べて原料コストが安価であるため、得られる複合酸化物も安価となる利点があり、複合酸化物の製造に広く用いられている。

【0007】

例えば特開平9-141098号公報には、Mg, Ca, Sr, Ba, Y及びLaから選ばれる金属の水溶性塩とZrの水溶性塩との混合水溶液から共沈させ、それを焼成してなる複合酸化物から構成された触媒成分担持層をもち、それにRhを担持した排ガス浄

化用触媒が記載されている。このような複合酸化物担体とすることにより、Rhの高温耐久性と触媒活性が向上し、高温耐久後の低温活性や浄化性能が著しく向上する。

【0008】

また特許第253516号公報などには、コート層を二層構造とし、 Al_2O_3 にPtを担持した触媒層を下層に、 Al_2O_3 と ZrO_2 よりなる担体にRhを担持した触媒層を上層に形成した排ガス浄化用触媒が開示されている。このような複数の触媒層をもつ構成とすることにより、各層の機能分担をより効率よく行わせることができ、活性が向上するとともに相互作用による触媒金属のシンタリングなどの不具合を抑制することができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところが近年の排ガス規制の強化、あるいは高速走行の増加などにより、排ガス温度はきわめて高くなっている。そのため複合酸化物担体を用いても、比表面積の低下や触媒金属の粒成長が生じて耐熱性が不十分となる場合があり、さらなる耐熱性の向上が求められている。また燃料中の硫黄成分が燃焼して生成した SO_x が担体上に吸着し、触媒金属を覆うことによる浄化能の低下現象（硫黄被毒）も問題となっている。

【0010】

これらの不具合は、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が十分に発現されていないところにあると考えられる。

【0011】

例えばAl、Ce及びZrを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物では、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体が Al_2O_3 を介在した50nm以下の微粒子を一次粒子とし、それが凝集した粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の凝集粒子が均一に分散した構成となっている。そのためこの複合酸化物を担体とした排ガス浄化用触媒では、触媒金属と CeO_2 - ZrO_2 固溶体との接触界面が増加し、 CeO_2 - ZrO_2 固溶体粉末と Al_2O_3 粉末とを混合してなる担体を用いた触媒に比べてOSCが高く活性も向上する。

【0012】

しかしながら上記複合酸化物を担体とした排ガス浄化用触媒では、例えば1000℃以上の高温域で長時間使用した場合には、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体ばかりでなく、主として耐熱性を担う成分である Al_2O_3 の粒成長が著しい。したがってこの担体上に担持された触媒金属も粒成長しやすいという不具合があり、排ガス浄化用触媒とした場合に耐久性が期待されたほどに向上しないという問題がある。

【0013】

またAl, Ce及びZrを含む水溶液中にさらにLaを混合すれば、 La_2O_3 が Al_2O_3 の安定化に寄与すると考えられるが、実際は生成する La_2O_3 の大部分が $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体側に固溶してしまい、 Al_2O_3 の安定化への寄与が低下するばかりか $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体の OSC能も低下させるという不具合がある。

【0014】

また $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体は、硫黄被毒に対する耐性が大きいことがわかり、 Al_2O_3 と複合化させることで耐硫黄被毒性に優れ、かつ高比表面積を有する触媒とすることができる。そこでAl, Zr及びTiを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物を担体とすることが想起された。このような担体では、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体と Al_2O_3 とが互いに50nm以下の微粒子状態で共存して高分散しているので、耐硫黄被毒性が一層向上することが期待される。

【0015】

ところがこの複合酸化物では、 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体と Al_2O_3 とが共に50nm以下の微粒子状態であるために耐熱性に不足するという不具合がある。そこでLaの添加を試みたが、Al, Zr, Ti及びLaを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物では、塩基性の La_2O_3 が $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体側に固溶してしまい、上記と同様に La_2O_3 は Al_2O_3 の安定化に寄与せず、かえって耐硫黄被毒性が低下するという現象が認められた。

【0016】

さらに、 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物は、硫黄を含まず 500～800℃の低中温域でかつストイキ近傍の排ガス中で用いられる排ガス浄化用触媒の担体として有用であり、触媒金属の粒成長を抑制する効果の大きな CeO_2 の耐熱性向上が求められてい

る。そこでCe及びAlを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物を担体とすることが想起された。このような担体を用いた触媒では、 CeO_2 粒子間に Al_2O_3 粒子が介在して互いに50nm以下の微粒子状態で高分散しているので、 CeO_2 としての比表面積が向上しリッチ～リーン変動雰囲気下での触媒金属の粒成長を一層抑制することができる。

【 0 0 1 7 】

ところがこの触媒では、Ptの粒成長抑制効果は大きいものの、Rhの劣化が促進されるという不具合があることが明らかとなった。また Al_2O_3 粒子の耐熱性が不足し、そのため CeO_2 粒子の粒成長が生じて比表面積が低下するという問題がある。

【 0 0 1 8 】

そして CeO_2 - Al_2O_3 複合酸化物と ZrO_2 - Y_2O_3 固溶体とからなる複合酸化物を担体とした触媒は、 CeO_2 - Al_2O_3 複合酸化物粉末と ZrO_2 - Y_2O_3 固溶体粉末とがボールミルなどで物理混合され、それにPtなどを担持して調製されている。この触媒では、 CeO_2 - Al_2O_3 複合酸化物による変動雰囲気下におけるPtの粒成長抑制効果と、 ZrO_2 - Y_2O_3 固溶体によるリーン雰囲気下での粒成長抑制効果が共存するため、リッチ～リーン変動耐久試験後ばかりでなくリーン定常耐久試験後にも高い活性を示す。

【 0 0 1 9 】

しかしながらこの触媒では、 CeO_2 - Al_2O_3 複合酸化物粉末と ZrO_2 - Y_2O_3 固溶体粉末とが物理混合されているだけであるため、一次粒子の分散性が低く、Ptの分散性も低くなるためHCの低温着火性が低いという問題がある。

【 0 0 2 0 】

そこで共沈法により担体を製造することが検討されたが、 CeO_2 と ZrO_2 及び Y_2O_3 が固溶体を形成してしまい、 CeO_2 - Al_2O_3 複合酸化物粉末と ZrO_2 - Y_2O_3 固溶体とが共存した状態の担体を製造することは困難であって、十分な触媒性能が得られなかった。

【 0 0 2 1 】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、複合酸化物を構成する

各金属元素の特徴が最大に発現され、耐熱性の高い排ガス浄化用触媒とすることを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材と、第1酸化物担体と第1酸化物担体に担持された触媒金属とよりなり担体基材の表面に形成された第1触媒層と、第2酸化物担体と第2酸化物担体に担持された触媒金属とよりなり第1触媒層の上表面に形成された第2触媒層と、を含む排ガス浄化用触媒であって、

第1酸化物担体及び第2酸化物担体の少なくとも一方には、複数種の金属の複合酸化物からなり平均粒径が30nm以下の一次粒子の凝集体を含み、凝集体は表面と内部とで金属元素の分布が異なることにある。

【0023】

凝集体の平均粒径は20 μ m以下であることが望ましく、凝集体は第1酸化物担体に含まれていることが望ましい。

【0024】

また凝集体の内部には CeO_2 - ZrO_2 固溶体が含まれていることが好ましく、凝集体の表面には La_2O_3 で安定化された Al_2O_3 が含まれていることが好ましい。

【0025】

さらに、第2酸化物担体には中空状 Al_2O_3 が含まれていることが望ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒は、少なくとも二層構造のコート層をもち、その少なくとも一方の層には、表面と内部とで金属元素の分布が異なるとともに表面と内部の少なくとも一方には複数種の金属の複合酸化物からなり平均粒径が30nm以下の一次粒子の凝集体を含んでいる。

【0027】

複合酸化物として Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 を例に挙げて具体的に説明する。つまり凝集体中には Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 からなる複合酸化物又は固溶体が30nm以下の微

粒子として分散している。したがって Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 が高分散状態であるので、この複合酸化物は、大気中 1000°C で 10 時間の耐久試験後も $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、高い耐熱性を有している。また、 CeO_2 の比表面積が大きいので高い OSC が発現される。

【 0 0 2 8 】

本発明においては、凝集体は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。したがって例えば表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 CeO_2 の表面濃度が低下するため、Rh を担持した場合には Rh の劣化を抑制することができる。また表面に CeO_2 - ZrO_2 固溶体が多い構成とすれば初期活性が向上し、かつ触媒金属と CeO_2 との接触界面が増加するため、過渡領域における OSC が向上するとともに触媒金属の粒成長を抑制することができ、耐熱性が著しく向上する。

【 0 0 2 9 】

この複合酸化物において、 CeO_2 及び ZrO_2 は少なくとも一部が固溶体となることが望ましい。これにより CeO_2 の耐熱性が向上し、高温耐久後も高い OSC が発現される。

【 0 0 3 0 】

この複合酸化物においては、凝集体はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の 70mol% 以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶による CeO_2 の OSC 低下を抑制することができる。希土類元素酸化物の 90mol% 以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Pr などの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【 0 0 3 1 】

そして La_2O_3 の 70mol% 以上が Al_2O_3 中に固溶し、かつ凝集体の表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、高い OSC を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、 900°C 以上の高温領域で使用されるストイキバーン用の排ガス浄化用触媒として好適である。

【 0 0 3 2 】

そしてこの複合酸化物をコート層の第 1 触媒層（下層）に用いその表面に CeO_2

-ZrO₂固溶体が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、下層表面近傍から上層にかけて、つまり従来の二層コート触媒よりも広い範囲で雰囲気変動の緩和を行うことが可能となり、下層ばかりでなく上層の活性をも向上させることができる。さらに下層及び上層に、第1酸化物担体又は第2酸化物担体と反応しにくい触媒金属をそれぞれ担持すれば、触媒金属と酸化物担体との固相反応による活性劣化を抑制することができる。

【 0 0 3 3 】

そしてこの複合酸化物をコート層の第2触媒層（上層）に用い、凝集体の表面に Al₂O₃が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、CeO₂との固相反応により失活しやすいRhなどを担持した場合にもその活性低下を抑制でき、かつ触媒の最表面付近でも OSCによる雰囲気変動緩和が可能となるので、触媒の早期ライトオフが可能となる。

【 0 0 3 4 】

一方、凝集体中に Al₂O₃、ZrO₂及びTiO₂からなる金属酸化物又は固溶体が30nm以下の微粒子として分散した複合酸化物によれば、Al₂O₃、ZrO₂及びTiO₂が高分散状態であるので、耐熱性が向上するとともに耐硫黄被毒性が向上する。

【 0 0 3 5 】

またこの複合酸化物において、凝集体の表面に Al₂O₃が多い構成とすれば、担持される触媒金属を安定化することができる。また凝集体の表面にZrO₂-TiO₂固溶体が多い構成とすれば、SO_xが付着しにくくなり耐硫黄被毒性が格段に向上する。そしてこの複合酸化物は、大気中 800℃で5時間の耐久試験後も、80m²/g以上の比表面積を有し、耐熱性に優れている。

【 0 0 3 6 】

この複合酸化物において、ZrO₂及びTiO₂は少なくとも一部が固溶体となることが望ましい。これによりTiO₂の耐熱性が向上し、高温耐久後も高い耐硫黄被毒性が発現される。

【 0 0 3 7 】

この複合酸化物においては、凝集体はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al₂O₃中に固溶していることが望ましい。これにより

Al_2O_3 の耐熱性が向上するとともに、希土類元素酸化物の固溶による $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体の耐硫黄被毒性の低下が抑制される。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【 0 0 3 8 】

そして La_2O_3 の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶し、かつ凝集体の表面に $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体が多い構成とした担体から調製された触媒は、高い耐硫黄被毒性を有するとともに耐熱性が格段に向上するため、 SO_x を含む雰囲気下における高温耐久後にもきわめて高い活性が発現される。

【 0 0 3 9 】

そしてこの複合酸化物をコート層の第1触媒層（下層）に用い、凝集体の表面に Al_2O_3 が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、下層に担持された触媒金属をより安定化することが可能となり、上層にコート層を設けた場合でも、下層側の触媒金属をより低温域から活性化させることができる。

【 0 0 4 0 】

またこの複合酸化物をコート層の第2触媒層（上層）に用い、凝集体の表面に $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固溶体が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、触媒金属上への SO_x の付着を抑制し、耐硫黄被毒性を向上させることができる。

【 0 0 4 1 】

また凝集体中に Al_2O_3 及び CeO_2 が30nm以下の微粒子として分散した複合酸化物によれば、 CeO_2 としての比表面積が大きいいため、リッチ～リーン変動雰囲気下における触媒金属（特にPt）の粒成長を抑制することができる。

【 0 0 4 2 】

またこの複合酸化物では、凝集体は表面と内部とで Al_2O_3 及び CeO_2 の分布が異なっている。凝集体の表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 CeO_2 の表面濃度が低下するため、Rhを担持した場合にRhの劣化を抑制することができる。また凝集体の表面に CeO_2 固溶体が多い構成とすれば、担体表面の活性な酸素種が増加し、触媒の早期活性化が可能となる。そしてこの複合酸化物は、大気中 800℃で5時間の耐久試験後も、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。

【0043】

この複合酸化物において、凝集体はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【0044】

そして La_2O_3 の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶し、かつ凝集体の表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、 Al_2O_3 の耐熱性が格段に向上し CeO_2 粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も CeO_2 の比表面積が高く維持されるため、触媒金属の粒成長を格段に抑制することができ高活性が維持される。

【0045】

そしてこの複合酸化物をコート層の第1触媒層（下層）に用い、凝集体の表面に CeO_2 が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、触媒層のより内面から活性な酸素を放出することが可能となり、上層に比べてガス到達が遅く、触媒金属が活性化しにくい下層側の浄化能力を早期に発現させることができる。

【0046】

またこの複合酸化物をコート層の第2触媒層（上層）に用い、凝集体の表面に Al_2O_3 が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、下層に比べより厳しい熱履歴にさらされる上層側の CeO_2 の耐熱性が向上し、上層の触媒金属の劣化を抑制することができる。

【0047】

凝集体中に Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 からなる金属酸化物又は固溶体が30nm以下の微粒子として分散した複合酸化物によれば、触媒金属を高分散状態で担持することができ、粒成長を一層抑制できるとともにHCの低温着火性が格段に向上する。

【0048】

この複合酸化物においては、凝集体は表面と内部とで金属元素の分布が異なっている。例えば凝集体の表面にAl及びCeが多い構成とすればストイキ雰囲気下で

の活性が向上し、また凝集体の表面にZr及びYが多い構成とすればリーン定常時の活性が向上する。そしてこの複合酸化物は、大気中 800℃で5時間の耐久試験後も、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有している。

【0049】

この複合酸化物において、凝集体はさらに希土類元素酸化物を含み、希土類元素酸化物の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることが望ましい。これにより Al_2O_3 の耐熱性が向上する。希土類元素酸化物の90mol%以上が Al_2O_3 中に固溶していることがさらに望ましい。この希土類元素酸化物としては、La, Sc, Nd, Sm, Prなどの酸化物が例示されるが、 La_2O_3 が最も好ましい。

【0050】

そして La_2O_3 の70mol%以上が Al_2O_3 中に固溶することにより、 Al_2O_3 の耐熱性が格段に向上し CeO_2 粒子どうしの介在物として安定して存在する。したがって高温耐久後も CeO_2 の比表面積が高く維持されるため、触媒金属の粒成長を一層抑制することができ高活性が維持される。

【0051】

そしてこの複合酸化物をコート層の第1触媒層（下層）に用い、凝集体の表面に CeO_2 及び Al_2O_3 が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、ストイキ近傍での下層からの活性酸素の放出の効率を上げることが可能となり、触媒の低温活性が向上する。また表面に ZrO_2 及び Y_2O_3 が多い場合には、リーン雰囲気下での触媒金属の劣化を抑制することができる。

【0052】

またこの複合酸化物をコート層の第2触媒層（上層）に用い、凝集体の表面に ZrO_2 及び Y_2O_3 が多い構成とした本発明の排ガス浄化用触媒によれば、下層に比べより大きな雰囲気変動にさらされ、より強いリーンガスと接触する上層において、触媒金属の粒成長を抑制し、失活を抑制することができる。

【0053】

本発明の排ガス浄化用触媒における担体基材としては、コーゼライトあるいはメタルなどから形成されたものが用いられ、その形状はペレット状あるいはハニカム状とすることができる。また第1酸化物担体及び第2酸化物担体としては

、上記したように Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 Pr_2O_3 などから種々選択して用いることができる。

【0054】

複数種の金属の複合酸化物であって平均粒径が30nm以下の一次粒子の凝集体よりなり、表面と内部とで金属元素の分布が異なる凝集体は、以下の製造方法により製造することができる。

【0055】

すなわち金属の酸塩の水溶液を複数種類用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ水溶液中に複数の酸塩の水溶液を逐次添加して沈殿物を生成する。この方法は逐次共沈法と称されている。この逐次共沈法によれば、先ず先に添加された水溶液から酸塩が中和され金属水酸化物として析出する。そして後から添加された酸塩水溶液が中和されると、新しい金属水酸化物は先に生成している析出物を核としてその表面に優先的に析出し、沈殿する。あるいは析出物を介在物としてその粒界に析出し、沈殿する。

【0056】

したがってこの沈殿物を焼成して得られる複合酸化物では、一次粒子が凝集して生成する凝集体において、中心部分と表面部分とで金属元素の分布が異なることとなり、酸塩の種類を適切に選択することで本発明にいう凝集体を容易に製造することができる。

【0057】

酸塩としては必要とされる水への溶解度を有するものであれば特に制限がないが、硝酸塩が特に好ましく用いられる。またアルカリ水溶液に用いられるアルカリとしては、焼成時に消失するアンモニアが特に望ましい。

【0058】

また酸塩の水溶液を添加するには、酸塩の水溶液を一度に添加するのが好ましい。これにより沈殿粒子の粒径をより微細とすることができ、30nm以下の一次粒子が凝集した20 μm 以下の凝集体からなる複合酸化物を容易に製造することができる。そして逐次添加するには、2段階以上の複数段階で行うことができ、段階の上限は特に規制されない。

【0059】

また、第1金属元素を含む水溶液から第1金属元素を含む第1沈殿を生成し、第1金属元素とは別の第2金属元素を含む水溶液から第2金属元素を含む第2沈殿を生成し、第1沈殿と第2沈殿を混合した混合物を焼成する製造方法でも、本発明にいう凝集体を製造することができる。。

【0060】

第1沈殿と第2沈殿は、別々の容器内で生成させてそれらを混合してもよいし、同一容器内で生成させて混合することもできる。同一容器内で生成させるには、先ず第1金属元素を含む水溶液とその酸量を中和する量のアルカリ水溶液とを接触させて第1沈殿を生成し、その後さらに第2金属元素を含む水溶液とその酸量を中和する量のアルカリ水溶液を添加して第2沈殿を生成すればよい。なお第3あるいは第4の沈殿をさらに混合してもよいし、第2沈殿生成後に第3あるいは第4の沈殿を生成してもよい。

【0061】

第1金属元素を含む水溶液及び第2金属元素を含む水溶液としては特に制限されないが、上記したと同様に、金属硝酸塩水溶液が好適である。またアルカリ水溶液としてはアンモニア水が好適である。

【0062】

凝集体は、平均粒径が30nm以下の一次粒子が凝集してなるものであり、平均粒径が30nmを超えると酸化物の表面積が低下し浄化活性が低下するようになる。また凝集体の平均粒径は20 μ m以下であることが好ましい。凝集体の平均粒径が20 μ mを超えると、活性が低下するとともに、凝集体を含む第1触媒層及び第2触媒層の少なくとも一方の強度が低下する場合がある。

【0063】

凝集体は、第1酸化物担体及び第2酸化物担体のどちらに含めてもよいが、主にPtを担持する際にその特性が有効に発揮され、Ptは高温酸化雰囲気下で粒成長しやすいなどの理由から、第2触媒層に比べ温度が上昇しにくい位置として第1酸化物担体に含めて第1触媒層を形成することが好ましい。この場合、第2酸化物担体としては上記した種々の酸化物を用いることができるが、例えばRhを用

いる際にはRhと担体との固相反応性が低い点で有利な θ - Al_2O_3 が好ましい。また中空状の Al_2O_3 を用いることも望ましい。中空状の Al_2O_3 を第2酸化物担体に用いて第2触媒層を構成すれば、第1触媒層へのガスの拡散が阻害されず初期活性を改善でき、また耐久性がさらに向上する。

【0064】

そして第1酸化物担体及び第2酸化物担体に担持される触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cu, Auから選ばれる少なくとも一種を用いることができ、その種類あるいは担持量は、各種凝集体の特性に応じてリーンバーン用、ストイキバーン用、変動雰囲気用、低温用、高温用などに使い分けることができる。そして担体の特性に応じて、Ptの粒成長が抑制され、Rhの劣化が抑制され、硫黄被毒が抑制され、耐熱性が向上するといった効果が発現される。なお触媒金属の担持量は従来と同様とすることができる。なお第1酸化物担体及び第2酸化物担体に担持される触媒金属は、同種であってもよいし異種であってもよい。

【0065】

また本発明の排ガス浄化用触媒を製造する場合、貴金属を後担持するのではなく、本発明にいう凝集体を製造する際の水溶液中に貴金属を含ませておくこともできる。貴金属は、硝酸塩、錯体などとして水溶性化合物の状態で水溶液中に含ませることができる。

【0066】

そしてこのような製造方法によれば、貴金属が沈殿に取り込まれた状態の沈殿物が生成し、それを焼成することで複合酸化物の凝集体中に貴金属が含まれた触媒粒子が得られる。したがって触媒粒子中には貴金属が高分散状態で均一に存在し、かつ貴金属粒子は酸化物粒子によって取り囲まれた状態となっているため、活性が向上するとともに粒成長も一層抑制される。

【0067】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0068】

【表 1】

	水溶液 A 組成 (モル比)					水溶液 B 組成 (モル比)				
	$Al_2(NO_3)_3$	$Ce(NO_3)_3$	$Zr(NO_3)_2$	$La_2(NO_3)_3$	$Al_2(NO_3)_3$	$Ce(NO_3)_3$	$Zr(NO_3)_2$	$La_2(NO_3)_3$		
実施例 1	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—	—	—
実施例 2	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—	0.01	—
実施例 3	0.10	0.25	0.25	—	0.40	—	—	—	—	—
実施例 4	0.40	0.25	0.25	—	0.10	—	—	—	—	—
実施例 5	0.25	0.25	0.25	—	1.00	—	—	—	—	—
実施例 6	0.25	0.25	0.25	—	2.00	—	—	—	—	—
実施例 7	1.25	0.25	0.25	—	1.00	—	—	—	—	—
実施例 8	2.00	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—	—	—
実施例 9	0.25	—	—	—	0.25	0.25	0.25	—	—	—
実施例 10	0.25	0.25	0.25	—	0.25	—	—	—	—	—
比較例 1	0.50	0.25	0.25	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	0.50	0.25	0.25	0.01	—	—	—	—	—	—

【0069】

(実施例 1)

表1に示すように、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルと、硝酸セリウム6水和物0.25モルと、オキシ硝酸ジルコニル2水和物0.25モルと、濃度30重量%の過酸化水素水(H_2O_2 として0.275モル含有) 31cm^3 を純水 700cm^3 に溶解し、水溶液Aを調製した。

【0070】

一方、硝酸アルミニウム9水和物0.25モルを純水 500cm^3 に溶解し、水溶液Bを調製した。

【0071】

さらに全ての硝酸根を中和できる量の1.2倍モルの NH_3 を含む水溶液を 500cm^3 調製し、これを中和溶液とした。

【0072】

ビーカー中に中和溶液の全量を入れてメカニカルスターラー及びホモジナイザで攪拌しながら水溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、水溶液Bを加えさらに1時間攪拌した。得られた沈殿物(酸化物前駆体)を濾過・洗浄し、大気中にて 300°C で3時間乾燥し、さらに 500°C で1時間仮焼した。この仮焼粉末を大気中にて 700°C で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D50=10\mu\text{m}$ に粉碎して、複合酸化物粉末を調製した。

【0073】

この複合酸化物粉末を顕微鏡観察するとともに元素分析した結果、模式的構成は図1に示すようであった。すなわち複合酸化物粉末は平均粒径約 $10\mu\text{m}$ の凝集体1からなり、凝集体1は粒径 10nm 以下の2種類の一次粒子10, 11が凝集して構成されていた。一次粒子10は Al_2O_3 からなり、一次粒子11は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体からなる。また一次粒子10が凝集体1の表面側に多く分布し、一次粒子11は凝集体1の内部に多く分布していた。

【0074】

この複合酸化物粉末200gと、活性アルミナ粉末(比表面積 $190\text{m}^2/\text{g}$)200gと、硝酸アルミニウム6水和物42gと、ギーバーマイト7.2g及び純水300gとを湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径 $D50=7\mu\text{m}$ のスラリーを調製した。このスラリーをコージェライト製ハニカム担体基材(400セル/インチ

）に 160 g / L コートし、110℃で通風乾燥した後、600℃で1時間焼成してコート層を形成した。必要に応じてコート過程は複数回行った。

【0075】

その後、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ 水溶液を用いてPtを担持し、大気中にて 300℃で1時間焼成して第1触媒層を調製した。Ptは 1.5 g / L 担持されている。

【0076】

次に、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 (BET 比表面積 $75\text{m}^2/\text{g}$) を用意し、硝酸ロジウム水溶液を用いてRhを担持し、大気中にて 300℃で1時間焼成した。Rhの担持量は、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 40 g に対して 0.3 g である。この触媒粉末 100 g と、硝酸アルミニウム 6 水和物 30 g、ビーバーマイト 5 g、及び純水 140 g を湿式ボールミルにて粉碎・混合し、メジアン径 $D_{50} = 7\ \mu\text{m}$ のスラリーを調製した。これを第1触媒層表面にコートし、600℃で1時間焼成して第2触媒層を形成した。第2触媒層は、担体基材 1 L あたり 40 g 形成された。

【0077】

(実施例 2)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.25 モルと、硝酸ランタン 6 水和物 0.01 モルを純水 500cm^3 に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0078】

(実施例 3)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.10 モル、硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 0.25 モル及び濃度 30 重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 0.275 モル含有) 31cm^3 を純水 700cm^3 に溶解してなる水溶液 A と、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.40 モルを純水 500cm^3 に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、同様にして第1触媒層と第2触媒層を形成した。

【0079】

(実施例 4)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.40 モル、硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 0.25 モル及び濃度 30 重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 0.275 モル含有) 31cm^3 を純水 700cm^3 に溶解してなる水溶液 A と、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.10 モルを純水 500cm^3 に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 0 】

(実施例 5)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 1.00 モルを純水 500cm^3 に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、この複合酸化物粉末が 110g/L と活性アルミナ粉末が 50g/L 含まれるように第 1 触媒層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 1 】

(実施例 6)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 2.00 モルを純水 500cm^3 に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が 160g/L 含まれるように第 1 触媒層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 2 】

(実施例 7)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 1.25 モル、硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 0.25 モル及び濃度 30 重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 0.275 モル含有) 31cm^3 を純水 700cm^3 に溶解してなる水溶液 A と、硝酸アルミニウム 9 水和物 1.00 モルを純水 500cm^3 に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が 160g/L 含まれるように第 1 触媒層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 3 】

(実施例 8)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 2.00 モル、硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 0.25 モル及び濃度 30 重量 % の過酸化水素水 (H_2O_2 として 0.275 モル含有) 31cm^3 を純水 700cm^3 に溶解してなる水溶液 A を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、活性アルミナ粉末を用いずこの複合酸化物粉末が 160 g/L 含まれるように第 1 触媒層を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 4 】

(実施例 9)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.25 モルを純水 500cm^3 に溶解してなる水溶液 A と、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.25 モル、硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 0.25 モル及び濃度 30 重量 % の過酸化水素水 (H_2O_2 として 0.275 モル含有) 31cm^3 を純水 700cm^3 に溶解してなる水溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 5 】

(実施例 10)

表 4 に示すように、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末に代えて、中空状 Al_2O_3 粉末を用い第 2 触媒層の形成量を 30 g/L としたこと以外は実施例 1 と同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 6 】

(比較例 1)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.50 モル、硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 0.25 モル及び濃度 30 重量 % の過酸化水素水 (H_2O_2 として 0.275 モル含有) 31cm^3 を純水 1200cm^3 に溶解してなる水溶液 A を用い、水溶液 B を用いず水溶液 A を中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 7 】

(比較例 2)

表 1 に示すように、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.50 モル、硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モル、オキシ硝酸ジルコニル 2 水和物 0.25 モル、硝酸ランタン 6 水和物 0.01 モル及び濃度 30 重量%の過酸化水素水 (H_2O_2 として 0.275 モル含有) 31cm^3 を純水 1200cm^3 に溶解してなる水溶液 A を用い、水溶液 B を用いず水溶液 A を中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製し、同様にして第 1 触媒層と第 2 触媒層を形成した。

【 0 0 8 8 】

<試験・評価>

それぞれの触媒を 35cm^3 のテストピース形状に切り出し、表 2 に示す Rich-Lean モデルガスを表 2 に示す条件にて 1050°C で 10 時間交互に流通させる耐久試験をそれぞれ行った。

【 0 0 8 9 】

【表 2】

	CO/H ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂	変動時間
Rich	1	3	—	3	残部	10秒
Lean	1	3	4	3	残部	10秒

(Total-Flow : 20L/min)

【 0 0 9 0 】

耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、表 3 に示すモデルガスを表 3 に示す条件で流通させ、それぞれ 100°C から 400°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した。そしてそれぞれの触媒について昇温時の HC、CO 及び NO の浄化率を連続的に測定し、50% 浄化した時の温度 (50% 浄化温度) を求めた結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 3】

	C ₃ H ₈ (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂	変動時間
Rich	0.1	3	0.16	3	0.325	3	残部	1 秒
Lean	0.1	3	0.16	3	1.325	3	残部	1 秒

(Total-Flow : 20L/min)

【0092】

【表 4】

	第 1 触媒層 (下層)		第 2 触媒層 (上層)		50% 浄化温度 (°C)		
	複合酸化物	活性Al ₂ O ₃	担体種	コート量 (g/L)	HC	NO	CO
実施例 1	80 g	80 g	θ -Al ₂ O ₃	40	324	271	272
実施例 2	80 g	80 g	θ -Al ₂ O ₃	40	316	264	262
実施例 3	80 g	80 g	θ -Al ₂ O ₃	40	328	275	274
実施例 4	80 g	80 g	θ -Al ₂ O ₃	40	327	272	270
実施例 5	110 g	50 g	θ -Al ₂ O ₃	40	321	268	267
実施例 6	160 g	—	θ -Al ₂ O ₃	40	323	267	265
実施例 7	160 g	—	θ -Al ₂ O ₃	40	319	264	264
実施例 8	160 g	—	θ -Al ₂ O ₃	40	318	264	263
実施例 9	80 g	80 g	θ -Al ₂ O ₃	40	326	273	271
実施例 10	80 g	80 g	中空 Al ₂ O ₃	30	314	258	259
比較例 1	80 g	80 g	θ -Al ₂ O ₃	40	336	290	285
比較例 2	80 g	80 g	θ -Al ₂ O ₃	40	335	288	285

【0093】

表 4 において、実施例 1 の触媒は比較例 1 の触媒に比べて浄化性能に優れ、かつ実施例 2 の触媒は比較例 2 の触媒に比べて浄化性能に優れている。すなわち水溶液 A と水溶液 B を用いて逐次共沈させることによって、浄化活性が向上したことが明らかである。

【0094】

また実施例 2 は実施例 1 より活性が高くなっているのに対し、比較例 1 と比較例 2 に活性の差はほとんど認められない。すなわち逐次共沈法によれば La₂O₃ の効果が発現するが、通常の全共沈法では La₂O₃ の効果が発現されない。これは、比較例 2 では La₂O₃ の添加による Al₂O₃ の耐熱性向上効果と、La₂O₃ の CeO₂ 中への固溶による OSC 低下とが競合した結果と推察される。しかし実施例 2 では、La₂O₃ が Al₂O₃ 中へ選択的に固溶し、これによって OSC の低下が抑制されたものと考えられる。

【0095】

実施例 1, 3, 4 を比較すると、水溶液 A と水溶液 B に含まれる硝酸アルミニウムの比率には最適値があると考えられる。同様に実施例 1, 5, 6 の比較から、水溶液 A 及び水溶液 B に含まれる硝酸アルミニウム量と活性アルミナ粉末の量にも最適値がある。そして実施例 6, 7, 8 の結果より、活性アルミナ粉末を用いない場合には、水溶液 A 中の硝酸アルミニウムの比率は高いほど触媒の活性が高くなっていることがわかる。

【0096】

さらに実施例 1 と実施例 9 の比較より、逐次共沈の順序が浄化活性に僅かながら影響を及ぼしていることがわかり、実施例 1 のように先に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 前駆体を共沈させ、その後 Al_2O_3 前駆体を沈殿させるのが好ましい。

【0097】

また実施例 1, 10 の比較より、上層の第 2 触媒層の担体としては中空状 Al_2O_3 の方が $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ より好ましいこともわかる。

【0098】

【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、1000℃もの高温で耐久試験を行っても活性の低下が少なく、高い耐熱性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒に用いた凝集体の模式的説明図である。

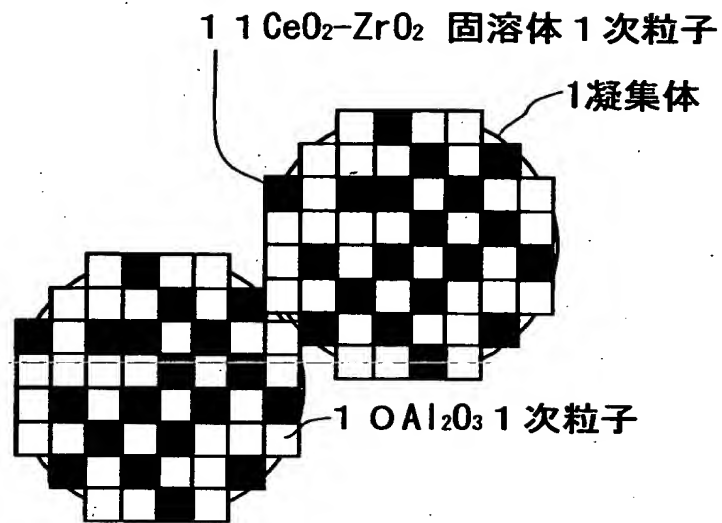
【符号の説明】

1 : 凝集体 10 : 一次粒子 (Al_2O_3) 11 : 一次粒子 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体)

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複合酸化物を構成する各金属元素の特徴を最大に発現させ、耐熱性の高い排ガス浄化用触媒とする。

【解決手段】 第 1 酸化物担体からコート層の下層を形成するとともに第 2 酸化物担体からコート層の上層を形成し、これらの少なくとも一方には、複数種の金属の複合酸化物からなり平均粒径が 30nm 以下の一次粒子の凝集体を含み、凝集体は表面と内部とで金属元素の分布が異なるようにした。

下層表面近傍から上層にかけて、つまり従来の二層コート触媒よりも広い範囲で雰囲気変動の緩和を行うことが可能となり、下層ばかりでなく上層の活性も向上する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名	株式会社豊田中央研究所